

K-2021
J1017 U.S. PTO
09/989436
11/21/01

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月26日

出願番号
Application Number:

特願2000-395428

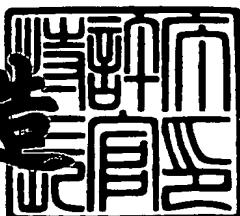
出願人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

2001年 6月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3054006

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-9678
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-5-5
 【氏名】 岩淵 芳典
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町3-1-1
 【氏名】 草野 行弘
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市上水本町3-16-15-102
 【氏名】 吉川 雅人
【特許出願人】
 【識別番号】 000005278
 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン
【代理人】
 【識別番号】 100086911
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重野 剛
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 004787
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電フィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルム上に、金属化合物層と導電性金属層との積層膜が形成されてなる透明導電フィルムにおいて、該積層膜は、高分子フィルム上に下地層を介して形成されていることを特徴とする透明導電フィルム。

【請求項2】 請求項1において、該下地層が、 SiC_x 、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_xO_y 、 SiC_xN_y 、 SiO_xN_y 及び $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の珪素化合物よりなることを特徴とする透明導電フィルム。

【請求項3】 請求項1又は2において、該下地層の膜厚が1nm～50μmであることを特徴とする透明導電フィルム。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項において、該金属化合物層がITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 SiO_2 、及び SiN よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の複合金属化合物の薄膜であることを特徴とする透明導電フィルム。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項において、導電性金属層がAg、Au、Pt、Cu、Al、Cr、Ti、Zn、Sn、Ni、Co、Hf、Nb、Ta、W、Zr、Pb、Pd及びInよりなる群から選ばれる1種の金属又は2種以上の合金の薄膜であることを特徴とする透明導電フィルム。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項において、該積層膜は金属化合物層と導電性金属層との交互積層膜であることを特徴とする透明導電フィルム。

【請求項7】 請求項2ないし6のいずれか1項に記載の透明導電フィルムを製造する方法であって、前記珪素化合物或いは珪素化合物を含む液状物を前記高分子フィルム上に塗布することにより前記下地層を形成する工程を有することを特徴とする透明導電フィルムの製造方法。

【請求項8】 請求項2ないし6のいずれか1項に記載の透明導電フィルムを製造する方法であって、前記珪素化合物を、真空蒸着、スパッタリング、イオ

ンプレーティング等の物理蒸着法、又はCVD等の化学蒸着法で前記高分子フィルム上に付着させることにより前記下地層を形成する工程を有することを特徴とする透明導電フィルムの製造方法。

【請求項9】 請求項8において、スパッタリング法によるターゲット材料として、Si、SiC、SiO、SiO₂又はSi₃N₄を用いることを特徴とする透明導電フィルムの製造方法。

【請求項10】 請求項9において、ターゲットとして密度2.9g/cm³以上のSiCターゲットを用いることを特徴とする透明導電フィルムの製造方法。

【請求項11】 請求項8又は9において、ターゲットとして、炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を焼結させることにより得られたSiCターゲットを用いることを特徴とする透明導電フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子フィルム上に金属化合物層と導電性金属層との積層膜を形成してなる透明導電フィルム及びその製造方法に係り、特に、この積層膜の高分子フィルムへの密着性が良く、耐久性に優れ、プラズマディスプレイパネル(PDP)の前面に配置される透明導電性薄膜や熱線反射膜として有用な透明導電フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

PDPの前面板には、反射防止性能(即ち、可視光高透過性(可視光低反射性))、熱線反射(近赤外カット)性能、電磁波シールド性能等に優れることが要求され、従来、このような要求性能のうち、熱線反射性と電磁波シールド性とを兼備するものとして、PETフィルム上にITO(スズインジウム酸化物)等の金属化合物層とAg等の導電性金属層とを交互に多層積層形成したフィルムが提供されている。

【0003】

この積層膜の形成方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法等、各種の方法があるが、膜厚制御が容易な点からスパッタリング法が最も好適とされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、金属化合物の薄膜や金属の薄膜は、高分子フィルムに対する密着性が悪く、PDPの前面板等として使用した際に、高分子フィルムから金属化合物層と導電性金属層との積層膜の剥離や、それに起因する耐久性の低下の問題があった。

【0005】

即ち、この積層膜と高分子フィルムとの剥離が起きると、剥離部分のフィルム端部からの湿気等の侵入で、導電性金属層の金属酸化、その他積層膜の構成材料の劣化等により、錆が発生したりフィルムが変色したりする。

【0006】

本発明は上記従来の問題点を解決し、高分子フィルム上に金属化合物層と導電性金属層との積層膜を形成してなる透明導電フィルムであって、高分子フィルムに対する積層膜の密着性が良く、耐久性に優れた透明導電フィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の透明導電フィルムは、高分子フィルム上に、金属化合物層と導電性金属層との積層膜が形成されてなる透明導電フィルムにおいて、該積層膜は、高分子フィルム上に下地層を介して形成されていることを特徴とする。

【0008】

高分子フィルムと積層膜との間に下地層を介在させることにより、高分子フィルムに対する積層膜の密着性を高め、積層膜の剥離を防止することができる。即ち、高分子フィルムに下地層を形成することにより、積層膜の成膜時に高分子フィルムからガスが発生することを防止して、高分子フィルムに対して積層膜を密着性良く形成することができるようになる。また、下地層が高分子フィルムと積

層膜との中間層として両者の密着性を高める。

【0009】

下地層としては、特に珪素化合物が、有機材料よりなる高分子フィルムと無機材料よりなる金属化合物層や金属材料よりなる導電性金属層との中間的特性を有し、密着性の向上効果が高く好ましい。また、珪素化合物は一般に透明性が高く、高い透明度が求められる透明導電フィルムの用途にも好適である。

【0010】

珪素化合物としては特に SiC_x ($x = 1 \times 10^{-6} \sim 10$)、 SiO_x ($x = 1 \times 10^{-6} \sim 5$)、 SiN_x ($x = 1 \times 10^{-6} \sim 5$)、 SiC_xO_y ($x = 1 \times 10^{-6} \sim 10, y = 1 \times 10^{-6} \sim 5$)、 SiC_xN_y ($x = 1 \times 10^{-6} \sim 10, y = 1 \times 10^{-6} \sim 5$)、 SiO_xN_y ($x = 1 \times 10^{-6} \sim 5, y = 1 \times 10^{-6} \sim 5$)、及び $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ($x = 1 \times 10^{-6} \sim 10, y = 1 \times 10^{-6} \sim 5, z = 1 \times 10^{-6} \sim 5$) よりなる群から選ばれる1種又は2種以上が好適である。

【0011】

このような下地層の膜厚は $1 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0012】

本発明において、金属化合物層としては、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 SiO_2 、及び SiN よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の複合金属化合物の薄膜が好ましく、導電性金属層としては、Ag、Au、Pt、Cu、Al、Cr、Ti、Zn、Sn、Ni、Co、Hf、Nb、Ta、W、Zr、Pb、Pd 及び In よりなる群から選ばれる1種の金属又は2種以上の合金の薄膜が好ましい。

【0013】

また、これらの積層膜は、金属化合物層と導電性金属層との交互積層膜であることが好ましい。

【0014】

本発明（請求項7）の透明導電フィルムの製造方法は、珪素化合物よりなる下地層を有する本発明の透明導電フィルムを製造する方法であって、前記珪素化

物或いは珪素化合物を含む液状物を前記高分子フィルム上に塗布することにより前記下地層を形成する工程を有することを特徴とする。

【0015】

本発明（請求項8）の本発明の透明導電フィルムの製造方法は、珪素化合物よりなる下地層を有する本発明の透明導電フィルムを製造する方法であって、前記珪素化合物を、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理蒸着法、又はCVD等の化学蒸着法で前記高分子フィルム上に付着させることにより前記下地層を形成する工程を有することを特徴とする。

【0016】

この方法において、スパッタリング法によるターゲット材料として、Si、SiC、SiO、SiO₂又はSi₃N₄を用いることが好ましく、特に、ターゲットとして密度2.9 g/cm³以上のSiCターゲット、とりわけ、炭化ケイ素粉末と非金属系焼結助剤との混合物を焼結させることにより得られたSiCターゲットを用いることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0018】

図1は本発明の透明導電フィルムの実施の形態を示す断面図である。

【0019】

本発明の透明導電フィルムは、高分子フィルム1に下地層2を介して金属化合物層3と導電性金属層4との積層膜5を形成したものである。

【0020】

本発明の透明導電フィルムにおいて、基材となる高分子フィルム1の樹脂材料としては、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、アクリル、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン、トリアセテート（TAC）、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、金属イオン架橋エチレン-メタクリ

ル酸共重合体、ポリウレタン、セロファン等が挙げられるが、特に強度面でP E T、P C、PMMA、T A C、とりわけP E T、T A Cが好ましい。

【0021】

このような高分子フィルム1の厚さは、透明導電フィルムの用途等によても異なるが、P D Pの前面板の電磁波シールド性熱線カットフィルムとしての用途には、通常の場合 $13\text{ }\mu\text{m} \sim 0.5\text{ mm}$ 程度とされる。この高分子フィルムの厚さが $13\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、十分な耐久性を得ることができず、 0.5 mm を超えると得られるフィルムの厚肉化を招き、好ましくない。

【0022】

このような高分子フィルム1の上に形成する下地層2としては、珪素化合物よりなるものが好ましく、具体的な珪素化合物としては、 SiC_x 、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_xO_y 、 SiC_xN_y 、 SiO_xN_y 又は $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ が挙げられる。なお、下地層2は、このような珪素化合物の2種以上を含むものであっても良く、またこれらの珪素化合物の積層膜であっても良い。

【0023】

下地層2の膜厚は、過度に薄いと下地層2を形成したことによる高分子フィルムと積層膜5との密着性の向上効果が十分に得られないが、この下地層2の膜厚が過度に厚くても、密着性の向上効果に顕著な差異はなく、成膜コストが高くつく上に透明導電フィルムの厚みが厚くなつて好ましくない。このため、下地層2の膜厚は $0.5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、とりわけ $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0024】

積層膜5を構成する金属化合物層3及び導電性金属層4の種類及びその膜厚、積層数としては特に制限はないが、金属化合物層3としては、例えば、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 等の透明導電性材料や、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiN 等の透明材料或いはこれらの材料群から選ばれる1種又は2種以上の複合金屬化合物の薄膜が挙げられる。

【0025】

金属化合物層としては、また、 ZnO に Zn^{2+} よりイオン半径の小さいA1

、Si、B、Ti、Sn、Mg、Cr、F、Ga等をドープさせた膜も同様に使用することができる。ドープ量としては通常原子比で10%以下が好ましい。

【0026】

一方、導電性金属層4としては例えば、Ag、Au、Pt、Cu、Al、Cr、Ti、Zn、Sn、Ni、Co、Hf、Nb、Ta、W、Zr、Pb、Pd及びInよりなる群から選ばれる1種の金属又は2種以上の合金の薄膜が挙げられる。

【0027】

金属化合物層3の膜厚は通常20~200nmの範囲で、導電性金属層4の膜厚は通常5~20nmの範囲で各々透明導電フィルムの使用目的に応じて適宜決定される。

【0028】

本発明において、金属化合物層3と導電性金属層4との積層膜5は金属化合物層3と導電性金属層4との交互積層膜であることが好ましく、この場合、下地層2上に位置する層は、図1(a)に示す如く、金属化合物層3であっても、図1(b)に示す如く導電性金属層4であっても良い。

【0029】

この積層数は、金属化合物層3を1層以上、導電性金属層4を1層以上であれば良く、特に制限はないが、一般的には金属化合物層3を1~7層、導電性金属層4を1~6層とするのが好ましい。なお、積層膜5の最上層は金属化合物層3とするのが好ましい。

【0030】

このような本発明の透明導電フィルムを製造するに当たり、下地層を形成するためには、珪素化合物をそのまま、或いは、アルコール、ケトン、トルエン、ヘキサン等の溶剤に溶解した溶液等の液状物として高分子フィルムに塗布して乾燥させることにより形成することもできるが、好ましくは、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理蒸着法、又はCVD等の化学蒸着法、特に好ましくはスパッタリング法で成膜するのが、得られる下地層の緻密性、高分子フィルムに対する接着性に優れ、成膜時のコンタミが少なく、また高速での成膜

が可能でその後の積層膜の成膜を同一の装置内で連続的に行うことができ、成膜効率にも優れる点で望ましい。

【0031】

スパッタリング法により SiC_x 、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_xO_y 、 SiC_xN_y 、 SiO_xN_y 又は $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ よりなる下地層を形成する場合、ターゲット材料としては、 Si 、 SiC 、 SiO 、 SiO_2 又は Si_3N_4 を用いることができ、それぞれ反応性ガスの種類、流量を調整することにより、所望の組成の下地層を形成することができる。

【0032】

特にターゲットとしては、 SiC 粉末をコールタールピッチ、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、グルコース、蔗糖、セルロース、デンプン等の非金属系焼結助剤で焼結して得られる、密度 2.9 g/cm^3 以上の SiC ターゲットが好ましい。即ち、成膜速度を向上するために、スパッタリング成膜時に高入力化すると、グロー放電がアーク放電となり、高分子フィルムの傷付きの原因となるが、このような高密度かつ均一な SiC ターゲットであれば、スパッタリング成膜時に高入力で安定放電を行うことができ、成膜速度を高めることができる。

【0033】

このような SiC ターゲットは、 SiC 粉末に上述の非金属系焼結助剤を 3～30 重量% 程度均一に混合し、混合物を $1700\sim2200^\circ\text{C}$ 程度で焼結することにより製造することができる。このような SiC ターゲットの密度は通常 2.9 g/cm^3 以上である。

【0034】

なお、下地層成膜時のスパッタリング条件には特に制限はなく、真空中度 $0.05\sim1 \text{ Pa}$ 、投入電力密度 $2\sim500 \text{ kW/m}^2$ 程度で実施することができ、このスパッタリング成膜時の反応性ガス流量及び成膜時間を調整することにより、所望の組成、所望の膜厚の下地層を形成することができる。

【0035】

この下地層上の積層膜は、常法に従って成膜することができるが、一般的には

、下地層をスパッタリング法で成膜した場合には、積層膜の金属化合物層及び導電性金属層は、ターゲットのみを変えて、同一のスパッタリング装置内で下地層の成膜後連続的にスパッタリング成膜することが好適である。

【0036】

なお、本発明の透明導電フィルムにおいては、高分子フィルム1に下地層2を成膜するに先立ち、その表面に常法に従ってプラズマ処理を施しても良く、プラズマ処理を施すことにより、高分子フィルムの表面に官能基を付与して高分子フィルム1と下地層2との接着性を高めると共に、表面のエッチングによるアンカー効果で高分子フィルム1に対する下地層2の接着強度を高め、より一層剥離防止効果を高めることができる。

【0037】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0038】

実施例1

マグネットロンDCスパッタリング装置のターゲットとしてSiCとITOとAgをセットし、基板として厚さ $188\mu\text{m}$ のPETフィルムを用いて本発明の透明導電フィルムの製造を行った。

【0039】

なお、用いたSiCターゲットは、SiC粉末に焼結助剤として20重量%のフェノール樹脂を均一に混合したものを 2100°C で焼結して得られた密度 2.92g/cm^3 のものである。

【0040】

まず真空チャンバーをターボ分子ポンプで $1\times10^{-4}\text{Pa}$ まで排気した後、Arガスを 160cc/min 、酸素ガスを 40cc/min 導入し、圧力が 0.5Pa となるように調整した。この状態でSiCターゲットを電圧に印加して基板上に $\text{SiC}_{x}\text{O}_{y}$ ($x=0.1$ 、 $y=1.8$)薄膜を約 30nm の膜厚で成膜した。

【0041】

その後、真空チャンバー内を全てA rガスに置換した後、A rガス200cc／m i n、酸素ガス10cc／m i nの混合ガスを導入し、0. 5Paとなるように調整した後、ITOターゲットに電圧を印加し、約30nmの膜厚のITO薄膜を成膜した。

【0042】

次に、真空チャンバー内を全てA rガスに置換した後、圧力を0. 5Paに調整しAgターゲットに電圧を印加し、約15nmの膜厚のAg薄膜を成膜した。

【0043】

その後、A rと酸素の混合ガスを導入し、0. 5Paとなるように調整した後、ITOターゲットに電圧を印加し、約30nmの膜厚のITOの薄膜を成膜し透明導電フィルムとした。

【0044】

この透明導電フィルムについて60℃、90%RHの温熱雰囲気に48時間さらす耐久試験を実施し、外観の変化を調べ、結果を表1に示した。

【0045】

実施例2

次の操作手順で実施例1と同様にして本発明の透明導電フィルムを製造した。

【0046】

まず真空チャンバーをターボ分子ポンプで 1×10^{-4} Paまで排気した後、A rガスを160cc／m i n、酸素ガスを40cc／m i n導入し、圧力が0. 5Paとなるように調整した。この状態でSiCターゲットを電圧に印加して、基板上にSiC_xO_y(x=0. 1、y=1. 8)薄膜を約30nmの膜厚で成膜した。

【0047】

その後、真空チャンバー内を全てA rガスに置換した後、圧力を0. 5Paに調整しAgターゲットに電圧を印加し、約15nmの膜厚のAg薄膜を成膜した。

【0048】

次に、A rガス200cc／m i n、酸素ガス10cc／m i nの混合ガスを

導入し、0.5Paとなるように調整した後、ITOターゲットに電圧を印加し、約30nmの膜厚のITO薄膜を成膜し透明導電フィルムとした。

【0049】

この透明導電フィルムについて、実施例1と同様にして耐久試験を行い、結果を表1に示した。

【0050】

比較例1

実施例1において、下地層の SiC_xO_y 薄膜を形成しなかったこと以外は同様にして透明導電フィルムを製造し、同様に耐久試験を行い、結果を表1に示した。

【0051】

実施例2

実施例2において、下地層の SiC_xO_y 薄膜を形成しなかったこと以外は同様にして透明導電フィルムを製造し、同様に耐久試験を行い、結果を表1に示した。

【0052】

【表1】

例		膜構成	耐久試験結果
実施例	1	PET/ SiC_xO_y /ITO/Ag/ITO	殆ど変化なし
	2	PET/ SiC_xO_y /Ag/ITO	殆ど変化なし
比較例	1	PET/ITO/Ag/ITO	白点(錆)とフィルム端部に 変色が認められた
	2	PET/Ag/ITO	多数の白点(錆)とフィルム端部からの 著しい変色が認められた

【0053】

表1より、本発明の透明導電フィルムは、下地層を形成したことで、耐久性が改善されていることがわかる。

【0054】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、高分子フィルム上に金属化合物層と導電性金属層との積層膜を形成してなる透明導電フィルムであって、高分子フィルムに対する積層膜の密着性が良く、耐久性に優れた透明導電フィルムが提供される。

【0055】

このような本発明の透明導電フィルムは、PDPの前面板の電磁波シールド性熱線カットフィルム等として工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の透明導電フィルムの実施の形態を示す断面図である。

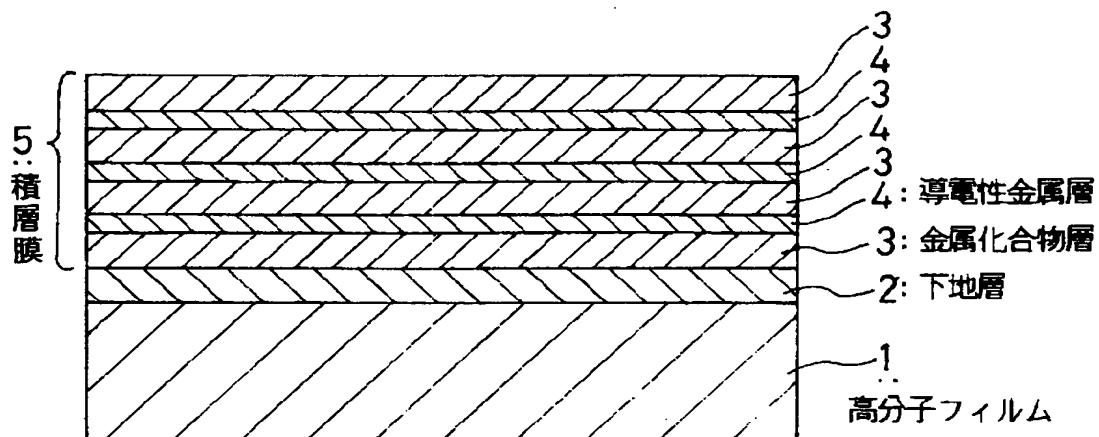
【符号の説明】

- 1 高分子フィルム
- 2 下地層
- 3 金属化合物層
- 4 導電性金属層
- 5 積層膜

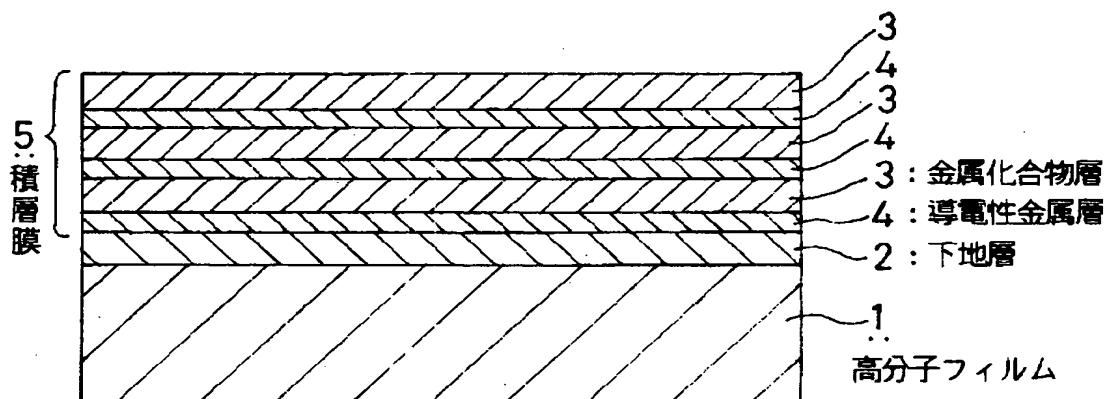
【書類名】 図面

【図1】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子フィルム上に金属化合物層と導電性金属層との積層膜を形成してなる透明導電フィルムであって、高分子フィルムに対する積層膜の密着性が良く、耐久性に優れた透明導電フィルムを提供する。

【解決手段】 高分子フィルム1上に、金属化合物層3と導電性金属層4との積層膜5が形成されてなる透明導電フィルム。該積層膜5は、高分子フィルム1上に下地層2を介して形成されている。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-395428
受付番号	50001682461
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成12年12月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年12月26日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名 株式会社ブリヂストン